

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-198841

(43)Date of publication of application : 06.08.1996

(51)Int.CI.

C07C317/22

B01J 27/125

B01J 27/128

B01J 27/138

C07C315/00

// C07B 61/00

(21)Application number : 07-010210

(71)Applicant : SANKO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 25.01.1995

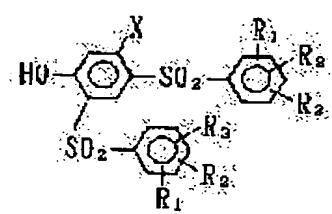
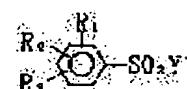
(72)Inventor : SAITO TORANOSUKE
ODA SHIGERU
KAWABATA EIJI

(54) PRODUCTION OF SULFONYL COMPOUND

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the subject compound useful as a developer for a heat-sensitive recording material, a raw material for various chemical industries, an intermediate for agrochemicals/medicines and an additive for modifying polymers, by reacting a phenol compound with a sulfonyl halide compound in the presence of a Lewis acid-based catalyst.

CONSTITUTION: This compound of formula III [e.g. 2,4-bis(phenylsulfonyl)phenol] is obtained by reacting 1mol of a phenol compound of formula I (X is H or a lower alkyl) with preferably 1.5-4.0mols of a sulfonyl halide compound of formula II (Y is a halogen; R1 to R3 are each H, a halogen, a lower alkyl or a cycloalkyl (e.g. benzenesulfonyl chloride, etc.) in the presence of a Lewis acid-based catalyst (preferably iron chloride, aluminum chloride, zinc chloride or magnesium chloride) preferably at 20-270°C.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.01.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 8-198841

(43) 公開日 平成 8 年 (1996) 8 月 6 日

(51) Int.CI. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C07C317/22		7419-4H		
B01J 27/125	X			
27/128	X			
27/138	X			
C07C315/00				

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 14 頁) 最終頁に統く

(21) 出願番号 特願平 7-10210
(22) 出願日 平成 7 年 (1995) 1 月 25 日

(71) 出願人 000144290
株式会社三光開発科学研究所
大阪府茨木市五日市 1 丁目 10 番 24 号
(72) 発明者 斎藤 實之助
大阪府茨木市五日市 1 丁目 10 番 24 号
株式会社三光開発科学研究所内
(72) 発明者 小田 茂
滋賀県守山市下之郷町 657 番 1 号 株式
会社三光開発科学研究所内
(72) 発明者 川端 英二
滋賀県守山市下之郷町 657 番 1 号 株式
会社三光開発科学研究所内
(74) 代理人 弁理士 山下 橋平

(54) 【発明の名称】スルホニル化合物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】感熱記録材料用顔色剤や各種化学工業用原料、農、医薬中間体及び高分子改質剤等として有用性が期待される新規なスルホニル化合物を工業的に有利に製造する。

【構成】一般式(2)

【化 1】



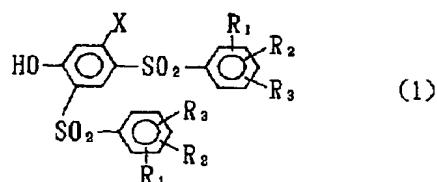
のフェノール化合物と、一般式(3)

【化 2】



のスルホニルハライド化合物と、ルイス酸系触媒の存在下に反応させて、一般式(1)

【化 3】

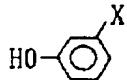


[一般式(1)、(2)、(3)で、Xは水素原子又は低級アルキル基を表し、Yはハロゲン原子を表し、R₁、R₂及びR₃は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。] のスルホニル化合物を製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(2)

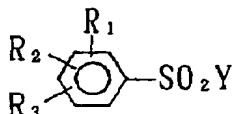
【化1】



(2)

[一般式(2)で、Xは水素原子又は低級アルキル基を表す。]示されるフェノール化合物と、一般式(3)

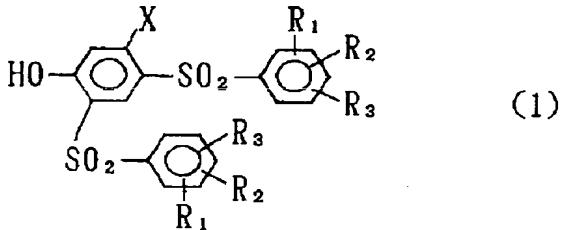
【化2】



(3)

[一般式(3)で、Yはハロゲン原子を表し、R1、R2及びR3は同一でも異なっていてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。]で示されるスルホニルハライド化合物と、ルイス酸系触媒の存在下に反応させることを特徴とする、一般式(1)

【化3】



(1)

[一般式(1)で、X、R1、R2及びR3は一般式(2)及び一般式(3)における定義と同じである。]で示されるスルホニル化合物の製造方法。

【請求項2】 一般式(2)で示されるフェノール化合物がフェノール、m-クレゾール、m-エチルフェノール又はm-イソプロピルフェノールであり、一般式(3)で示されるスルホニルハライド化合物がベンゼンスルホニルクロライド、トリルクロライド、4-エチルベンゼンスルホニルクロライド又は4-イソプロピルベンゼンスルホニルクロライドである、請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 ルイス酸系触媒が塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛又は塩化マグネシウムである、請求項1又は2記載の製造方法。

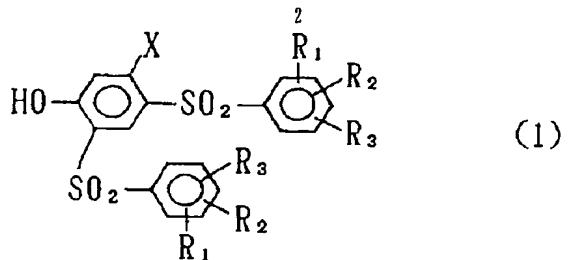
【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、一般式(1)

【0002】

【化4】



(1)

【0003】 [一般式(1)で、Xは水素原子又は低級アルキル基を表し、R1、R2及びR3は同一でも異なるてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。]で示される新規なスルホニル化合物の製造方法に関する。本発明に係わるスルホニル化合物は、感熱記録材料用顔色剤や各種化学工業用原料、農、医薬中間体及び高分子改質用添加剤等としての有用性が大きく期待される。

【0004】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】 本発明に係わる上記一般式(1)で示されるスルホニル化合物及びその製造方法は未だ文献には発表されていない。本

20 発明者らは先に上記一般式(1)で示されるスルホニル化合物及びその製造方法を開発し、特許出願したが、該製造方法では工程が複雑で、工業的にさらに合理化が求められた。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、本発明に係わるスルホニル化合物のさらに工業的に有利な製造方法につき検討を重ねた結果、本発明方法に到達した。すなわち、本発明の製造方法は、一般式(2)

【0006】

【化5】

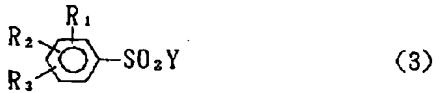


(2)

【0007】 [一般式(2)で、Xは水素原子又は低級アルキル基を表す。]で示されるフェノール化合物と、一般式(3)

【0008】

【化6】



(3)

【0009】 [一般式(3)で、Yはハロゲン原子を表し、R1、R2及びR3は同一でも異なるてもよく、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、低級アルキル基又はシクロアルキル基を表す。]で示されるスルホニルハライド化合物と、ルイス酸系触媒の存在下に反応させることを特徴とする、前記一般式(1)で示されるスルホニル化合物の製造方法である。

【0010】 本発明の製造方法で用いられる一般式

50 (2)で示される化合物としては、フェノール、m-ク

レゾール、m-エチルフェノール、m-イソプロピルフェノール等が例示される。本発明の製造方法で用いられる一般式(3)で示されるスルホニルハライド化合物としては、ベンゼンスルホニルクロライド、トシリクロライド、4-エチルベンゼンスルホニルクロライド、4-イソプロピルベンゼンスルホニルクロライド、2-メチルベンゼンスルホニルクロライド、2,5-ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、2,4-ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、4-クロロベンゼンスルホニルクロライド、4-ブロモベンゼンスルホニルクロライド、3,4-ジメチルベンゼンスルホニルクロライド、2,4,6-トリメチルベンゼンスルホニルクロライド、4-シクロヘキシルベンゼンスルホニルクロライド等及びそれらのプロマイド又はアイオダイドが例示されるが、工業的にはクロライド化合物が好ましい。

【0011】一般式(3)で示される化合物の使用量は、一般式(2)で示される化合物1モルに対し0.5モルないし10モル、好ましくは1.5モルないし、4.0モルである。本発明の製造方法で用いられるルイス酸系触媒としては、塩化鉄、塩化アルミニウム、塩化亜鉛及び塩化マグネシウム等が好ましい。これらの使用量は、一般式(2)で示される化合物1モルに対して 1×10^{-5} モルないし0.5モル、好ましくは、0.001モルないし0.1モルである。

【0012】本発明の製造方法においては、原料として使用される一般式(3)で示されるスルホニルハライド化合物を溶媒兼用として過剰に使用してもよく、あるいは溶媒として四塩化炭素、二硫化炭素、クロロホルム、二トロベンゼン、1,2-ジクロロエタン、o-ジクロロベンゼン、p-ジクロロベンゼン、1,1,2-トリクロロエタン、1,1,1,2-テトラクロロエタン、1,1,2,sym-テトラクロロエタン、ペンタクロロエタン等を用いてもよく、これらの溶媒は二種以上の混合物として使用してもよい。その使用量は一般式(2)及び一般式(3)で示される化合物の合計重量に対して0~10倍量、好ましくは0~5倍量である。

【0013】本発明の製造方法においては、反応の温度は一般的には20℃~270℃である。次に本発明のスルホニル化合物の製造方法の実施態様の例を述べる。反応機に一般式(2)で示される化合物を1モル、場合によっては、溶媒を一般式(2)及び一般式(3)で示される化合物の合計重量に対して0.1~5倍量、触媒を0.001モルないし0.1モル仕込み、攪拌下に60℃~140℃に調整しながら、一般式(3)で示される化合物を1.5モルないし4.0モル滴下しながら反応をつづけ、滴下後、釜温を120℃ないし220℃まで徐々に昇温させ、反応を完結させる。次に反応生成物を水洗し、必要があれば再結晶法により精製して、一般式(1)で示される化合物を得る。

【0014】本発明の製造方法で得られる一般式(1)

で示されるスルホニル化合物としては、(1) 2,4-ビス(フェニルスルホニル)フェノール、(2) 2,4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)フェノール、(3) 2,4-ビス(4-エチルフェニルスルホニル)フェノール、(4) 2,4-ビス(4-イソプロピルフェニルスルホニル)フェノール、(5) 2,4-ビス(2-メチルフェニルスルホニル)フェノール、(6) 2,4-ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(7) 2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(8) 2,4-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)フェノール、(9) 2,4-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)フェノール、(10) 2,4-ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)フェノール、(11) 2,4-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)フェノール、(12) 2,4-ビス(4-シクロヘキシルフェニルスルホニル)フェノール、(13) 2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(14) 2,4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(15) 2,4-ビス(4-エチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(16) 2,4-ビス(4-イソプロピルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(17) 2,4-ビス(2-メチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(18) 2,4-ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(19) 2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(20) 2,4-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(21) 2,4-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(22) 2,4-ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(23) 2,4-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(24) 2,4-ビス(4-シクロヘキシルフェニルスルホニル)-5-メチルフェノール、(25) 2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(26) 2,4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(27) 2,4-ビス(4-エチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(28) 2,4-ビス(4-イソプロピルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(29) 2,4-ビス(2-メチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(30) 2,4-ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(31) 2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(32) 2,4-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(33) 2,4-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(34) 2,4-ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(35) 2,4-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)-5-エチル

フェノール、(36) 2,4-ビス(4-シクロヘキシリフェニルスルホニル)-5-エチルフェノール、(37) 2,4-ビス(フェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(38) 2,4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(39) 2,4-ビス(4-エチルフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(40) 2,4-ビス(4-イソプロビルフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(41) 2,4-ビス(2-メチルフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(42) 2,4-ビス(2,5-ジメチルフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(43) 2,4-ビス(2,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(44) 2,4-ビス(4-クロロフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(45) 2,4-ビス(4-ブロモフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(46) 2,4-ビス(3,4-ジメチルフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(47) 2,4-ビス(2,4,6-トリメチルフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール、(48) 2,4-ビス(4-シクロヘキシリフェニルスルホニル)-5-イソプロビルフェノール等が例示される。これらのうち特に好ましい化合物は(1)~(4)、(7)、(8)、(13)~(16)、(19)、(20)、(25)~(28)、(31)、(32)等である。

【0015】

【実施例】以下に、本発明を実施例によって説明する。
実施例1

1リットル容反応機に、フェノール9.4g r及び無水塩化第二鉄1g rを仕込み、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら80℃まで昇温させ、同温度でベンゼンスルホニルクロライド37.0g rを2時間にわたって滴下した。滴下終了後、同温度で5時間保持した後、ゆっくりと150℃まで昇温させ、同温度で24時間保持して反応を完結させた。

【0016】次に、上記の方法で得た反応液を5%水酸

化ナトリウム水溶液1000g r中に流し込み、95℃で2時間攪拌した後、濾過した。その濾液を、次に、90℃に調整した6%希硫酸1000g r中に攪拌しながらゆっくりと滴下して結晶物を析出させた。その結晶物を濾別し、水1リットルで水洗した後、その結晶物をメチルイソブチルケトン1リットル中に加温溶解し、水100mlを加えて、油分を水洗した。

【0017】油分を分取し、更に油分を水100mlで2回水洗した。次に油分中の水を共沸脱水により除去した後、活性炭3g r及び活性白土1g rを用いて脱色した。このようにして得られた溶液を冷却して白色結晶性粉末31.0g rを得た。融点157℃。このもののIR分析、H-NMR分析及び元素分析(表1)の結果から、本品は2,4-ビス(フェニルスルホニル)フェノールであることが確認された。

【0018】

【表1】

元素分析値(%)	C	H	S
実測値	57.8	3.8	17.0
計算値	57.7	3.8	17.1
(C ₁₈ H ₁₄ O ₅ S ₂ として)			

このものの赤外線吸収スペクトログラムを図1に示す。図1において縦軸は透過率(%)を示し、横軸は波数(cm⁻¹)を示す。

【0019】実施例2~8

実施例1で用いたフェノール、ベンゼンスルホニルクロライド及びメチルイソブチルケトンを、それぞれ表2に示す化合物及び量に変更した以外は、実施例1と同様に操作した。それらの結果を表3に示す。

【0020】

【表2】

実施例	一般式(2)の化合物(g r)	一般式(3)の化合物(g r)	再結晶溶媒(リットル)
2	フェノール(94)	トシリクロライド(400)	メチルイソブチルケトン(1)
3	m-クレゾール(108)	ベンゼンスルホニルクロライド(370)	n-ブタノール(1)
4	m-クレゾール(108)	4-イソプロピルベンゼンスルホニルクロライド(460)	トルエン(1)
5	m-エチルフェノール(122)	ベンゼンスルホニルクロライド(370)	トルエン(1)
6	m-エチルフェノール(122)	トシリクロライド(400)	トルエン(1)
7	フェノール(94)	2,4-ジメチルベンゼンスルホニルクロライド(435)	トルエン(1)
8	フェノール(94)	4-クロロベンゼンスルホニルクロライド(440)	トルエン(1)

【0021】

【表3】

実施例	一般式(1)中の				収量 gr	融点 ℃	赤外線吸収 スペクトログラム
	X	R ₁	R ₂	R ₃			
2	H	H	4-CH ₃	H	340	170	図2
3	CH ₃	H	H	H	330	189	図3
4	CH ₃	H	4-CH(CH ₃) ₂	H	400	176	図4
5	C ₂ H ₅	H	H	H	335	166	図5
6	C ₂ H ₅	H H	4-CH ₃	H	360	180	図6
7	H	2-CH ₃	4-CH ₃	H	320	105	図7
8	H	H	4-Cl	H	380	167	図8

図2～8において縦軸は透過率(%)を示し、横軸は波数(cm^{-1})を示す。

【0022】比較例

2リットル容反応機に1-クロロベンゼン-2,4-ジスルホニルクロライド309g r、ベンゼン20g r及

び無水塩化第二鉄2g rを仕込み、窒素ガス雰囲気下、攪拌しながら150℃まで昇温させ、同温度で20時間にわたってベンゼン150g rを滴下した。途中で結晶物が生成し始めた。滴下終了後、同温度で2時間熟成した後、ベンゼン500g rをゆっくりと仕込んだ。室温

で析出した結晶物を濾別し、更に結晶物をメタノール 1 リットルで洗浄して白色結晶性粉末 280 g r を得た。融点 196 ℃。

【0023】次に、オートクレーブ反応機に、上記の白色結晶性粉末 196 g r 及び 10 % 水酸化ナトリウム水溶液 600 g r を仕込み、200℃、15 Kg/cm² で 5 時間加水分解反応を続けた。冷却後、攪拌しながら 10 % 希硫酸をゆっくりと滴下して pH 4 にした。析出した結晶物を濾別し、更にその結晶物を n-ブタノールで再結晶精製して白色結晶粉末 160 g r を得た。融点 157 ℃。

【0024】上記の方法で得られた白色結晶粉末の IR 分析、H-NMR 分析及び元素分析の結果から、上記の方法で得られた白色結晶粉末は 2,4-ビス(フェニルスルホニル)フェノールであることが確認された。前記の実施例と比較例とを対照すれば明らかのように、本発明の製造方法は比較例に記載の製造方法に比べて工程が少なく、且つ原料も工業的に多量に造られている安価な原料であり、本発明の製造方法は工業的に有利な製造方法であることがわかる。

【0025】

【発明の効果】本発明の製造方法により、感熱記録材料

用顔色剤や各種工業原料、農、医薬中間体及び高分子添加剤等として有用性が高い新規なスルホニル化合物を、安価な薬品類を用いて、少ない工程数で、かつ高収率、高品質で、工業的に有利に製造し得る。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図 2】実施例 2 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図 3】実施例 3 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図 4】実施例 4 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

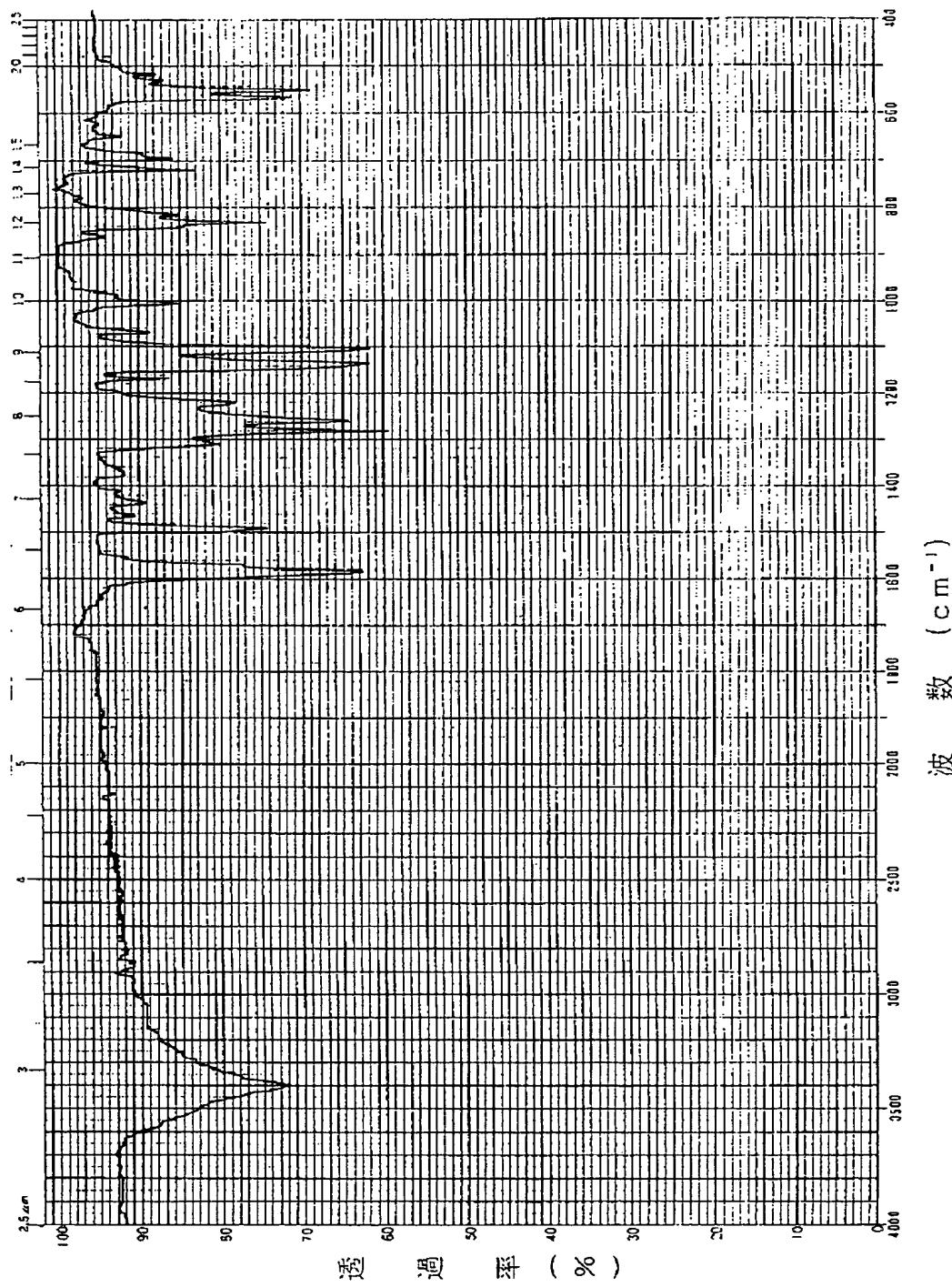
【図 5】実施例 5 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図 6】実施例 6 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

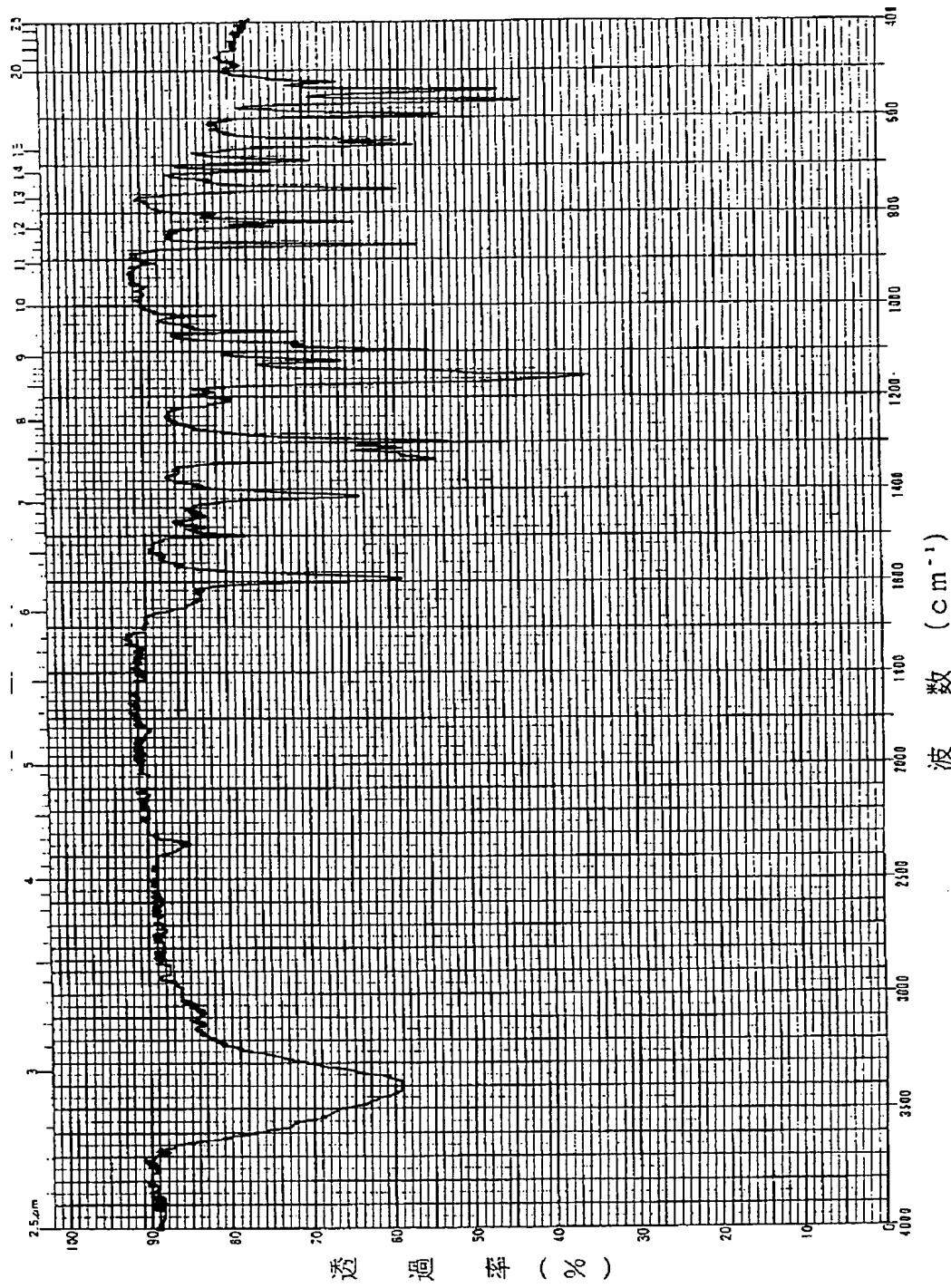
【図 7】実施例 7 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

【図 8】実施例 8 で得られた化合物の赤外線吸収スペクトログラムである。

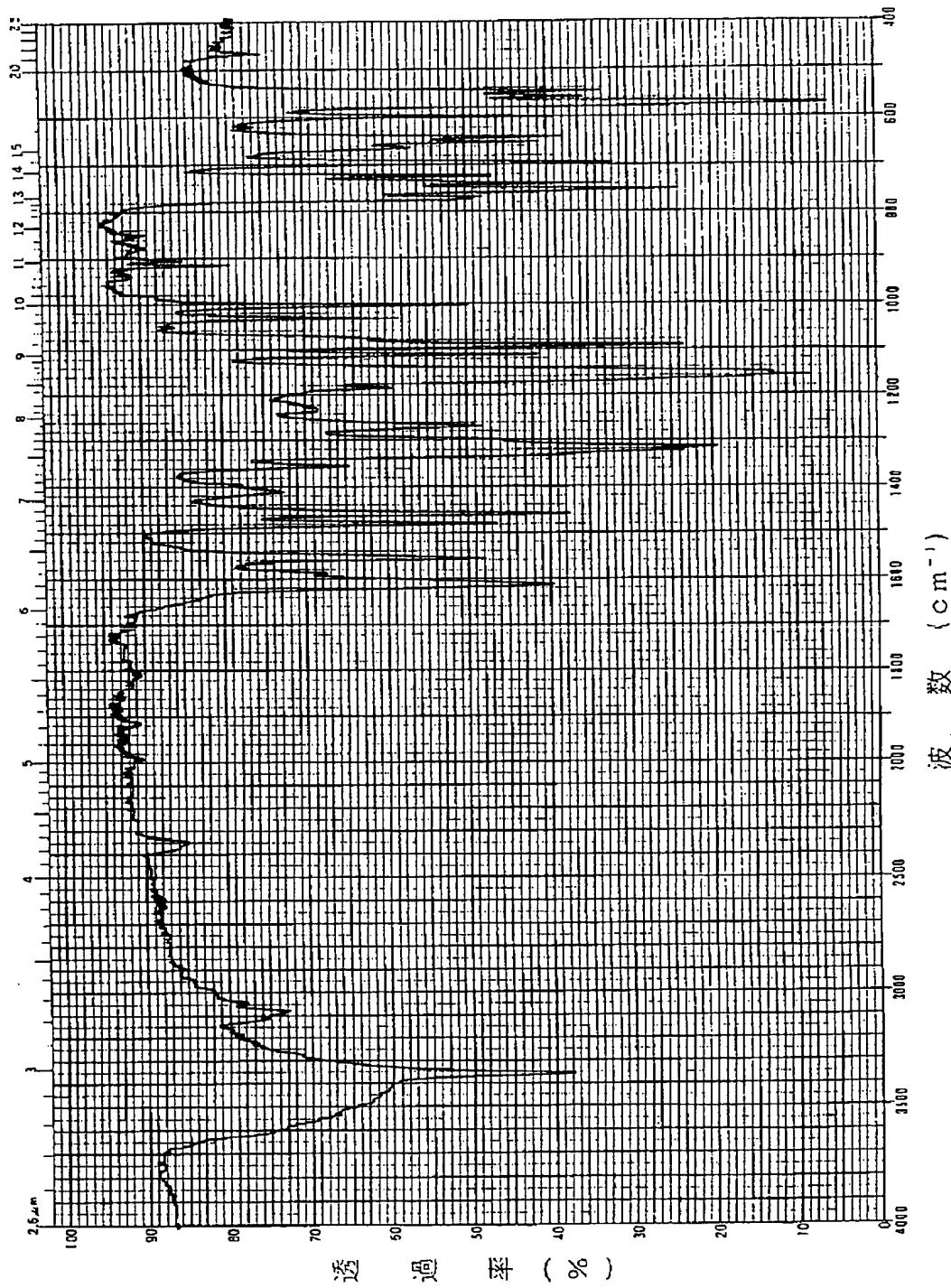
【図 1】



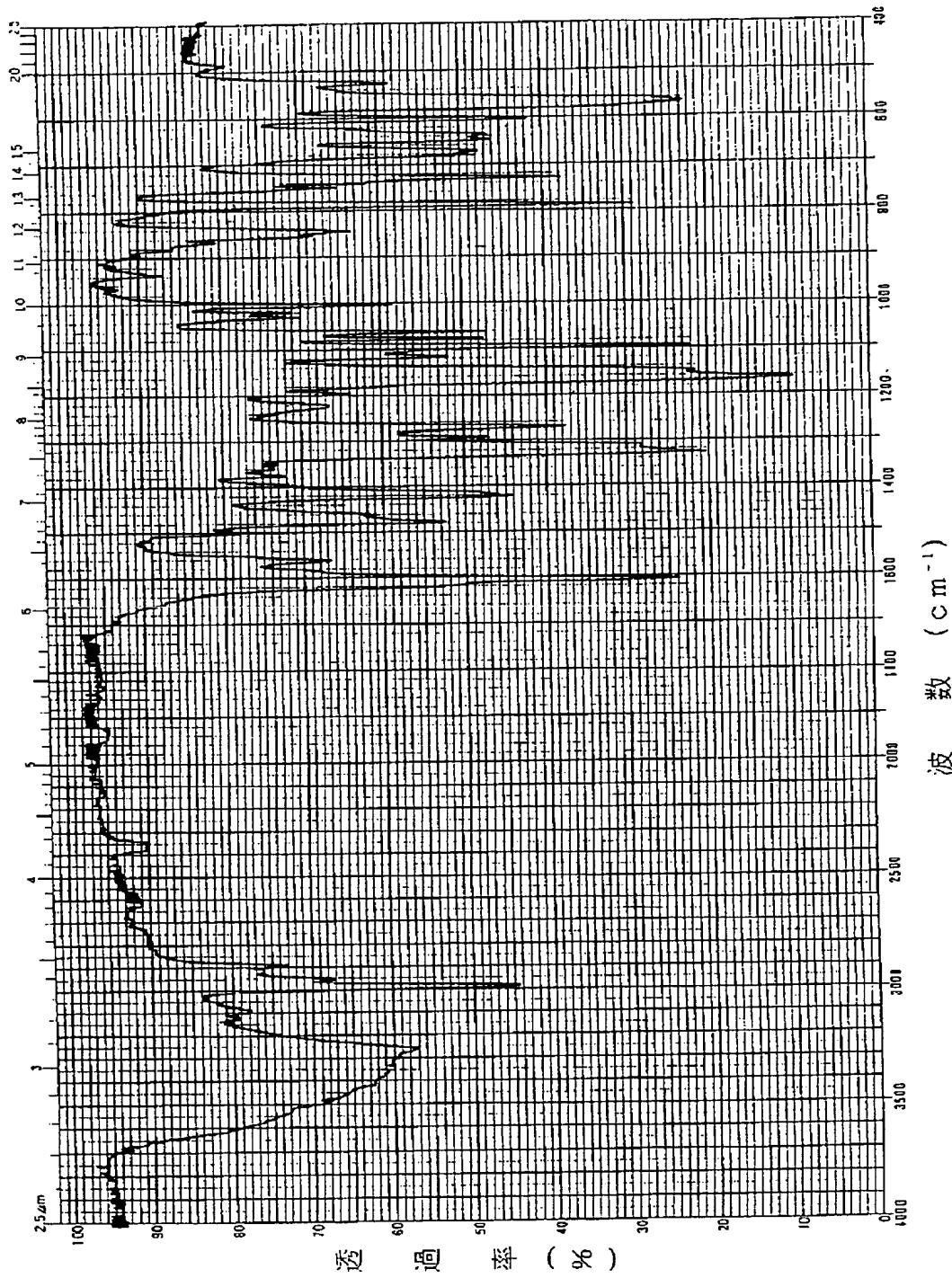
【図 2】



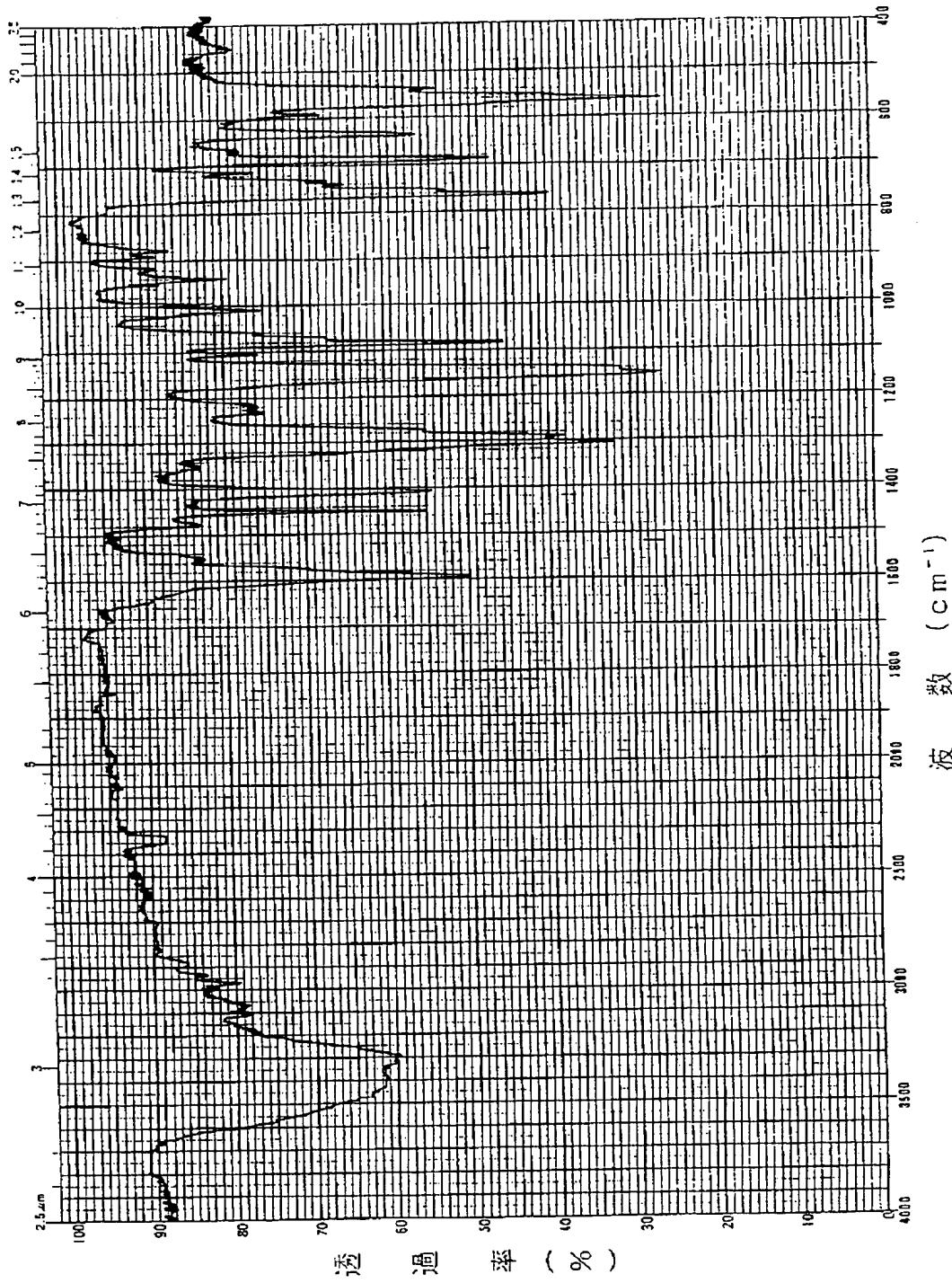
【図 3】



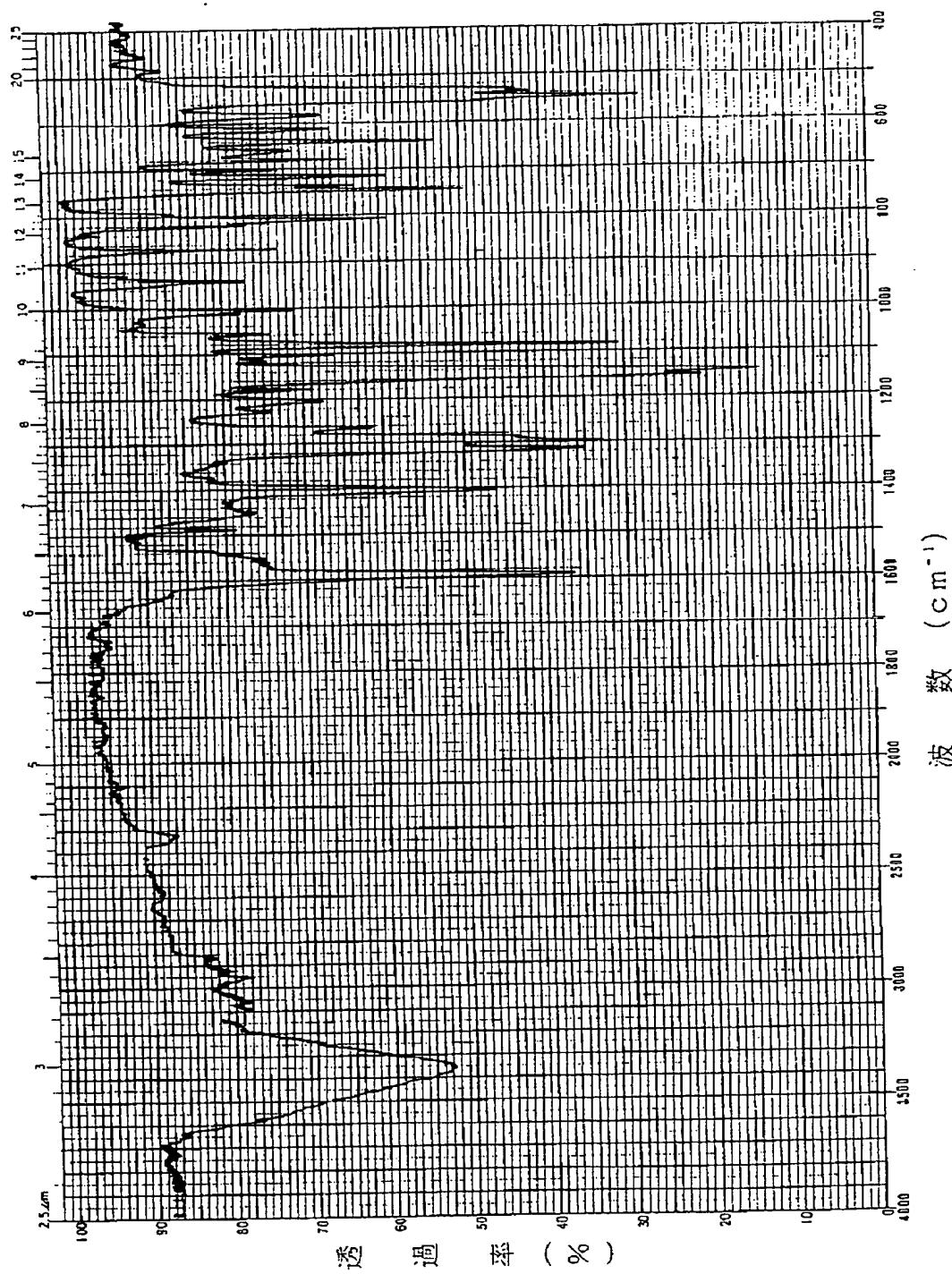
【図 4】



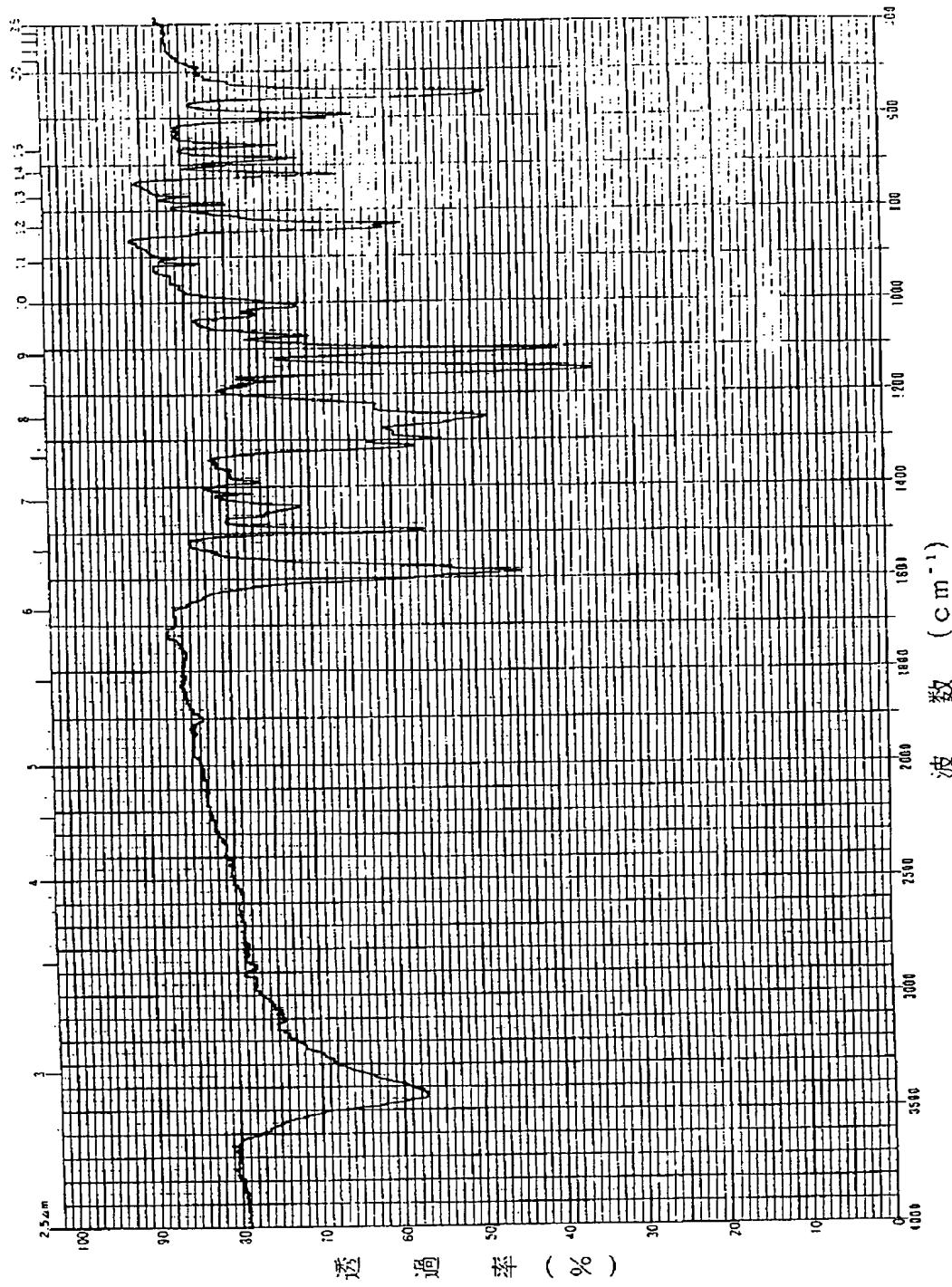
【図 5】



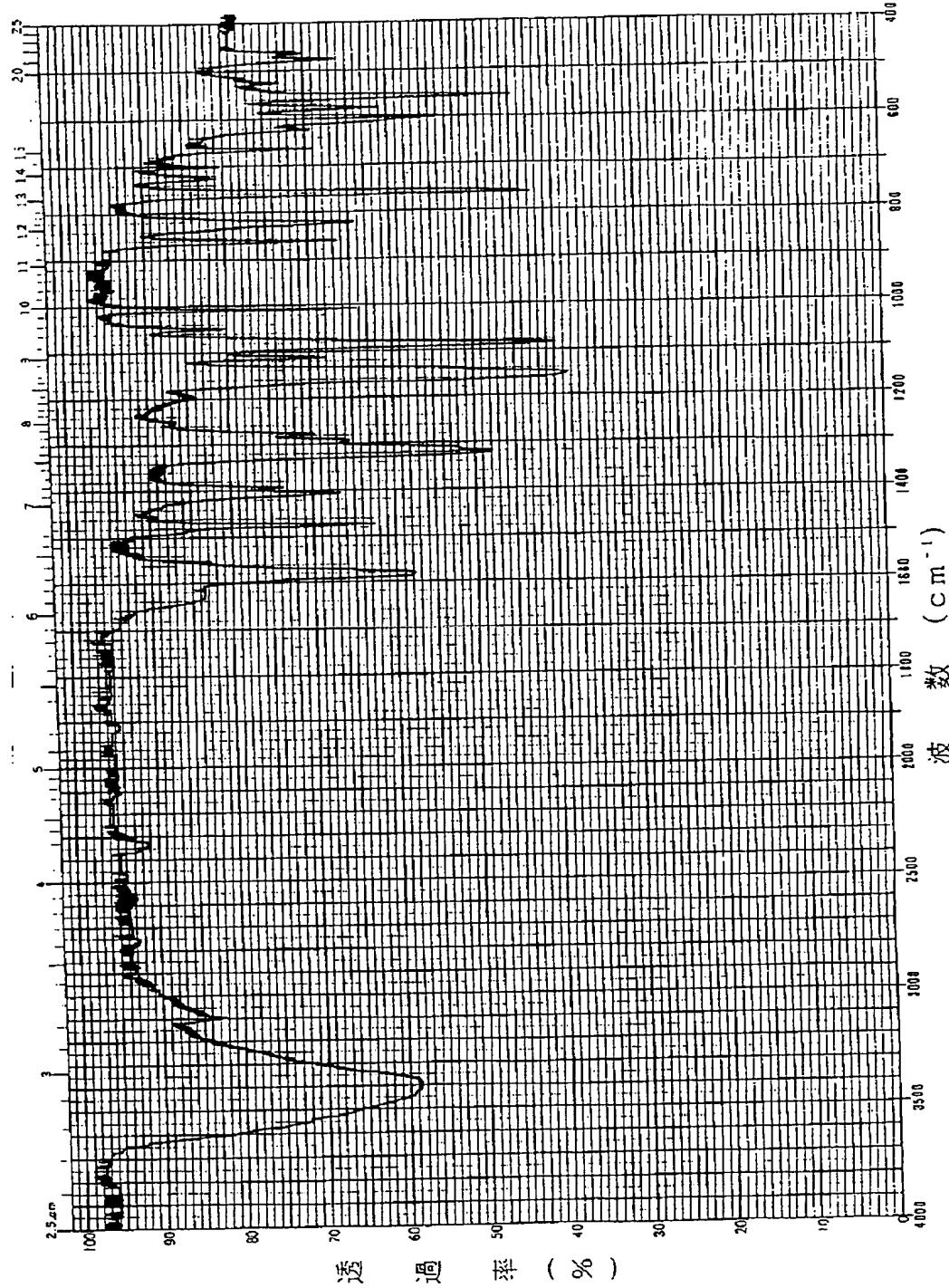
【図 6】



【図 7】



【図 8】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁶

// C07B 61/00

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

300